

JAPANESE PATENT PROVISIONAL PUBLICATION NO. 9-327624

Publication date: December 22, 1997

Title of the Invention]

CATALYST FOR CLEANING WASTE GAS OF INTERNAL COMBUSTION  
ENGINE

[Abstract]

[Subject]

There is provided a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine excellent in cleaning conformity for waste gas atmosphere which is greatly fluctuated in accordance with the changes of operational situation of an engine such as idling, acceleration, constant speed and reduced speed in internal combustion engines such as an automobile car.

[Means for Solution]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in containing rhodium, palladium and cerium compounds and a flame resistive inorganic oxide as catalyst components and comprising at least 2 layers of a catalyst layer containing a cerium compound and a catalyst layer containing palladium.

[Claims]

[Claim 1]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in containing rhodium, palladium and a cerium compound and a flame resistive inorganic oxide as catalyst components and comprising at least 2 layers of a catalyst layer containing a cerium compound and a catalyst layer containing palladium.

[Claim 2]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claim 1, wherein the catalyst layer containing a cerium compound contains rhodium.

[Claim 3]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claim 1 or 2, wherein the catalyst layer containing palladium does not substantially contain rhodium.

[Claim 4]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claims 1 to 3, wherein the catalyst layer containing a cerium compound does not substantially contain palladium.

[Claim 5]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claims 1 to 4, wherein the catalyst layer containing palladium does not substantially contain a cerium compound.

[Claim 6]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claims 1 to 5, wherein a cerium compound and palladium are not substantially contained in the same catalyst layer.

[Claim 7]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claims 1 to 6, wherein the catalyst layer containing a cerium compound is laminated as an outer layer and the catalyst layer containing palladium is laminated as an inner layer.

[Claim 8]

A catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine according to Claims 1 to 7, containing the platinum Group Element excluding rhodium and palladium.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field related to the Invention]

The present invention relates to a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine which removes simultaneously carbon oxide (CO), hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (NOx) which are harmful components contained in the waste gas of internal combustion engine.

[0002]

[Prior Art]

In a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine which removes simultaneously CO, HC and

NOx which are harmful components contained in waste gas from the internal combustion engine of an automobile car and the like, the platinum Group Elements such as platinum, palladium, rhodium and iridium are generally used as active components, and a catalyst system which is composed of platinum/rhodium, platinum/palladium/rhodium, palladium/rhodium and palladium alone prevails widely at present. Further, the inventions of improvement such as the improvement of heat resistance of the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine which used these precious metals have been numerous proposed (JP-A-4-21940, JP-A-4-284847, JP-A-7-171392 and the like).

[0003]

On the other hand, the operational situation of an engine is frequently changed from idling to acceleration, from acceleration to a constant speed, from a constant speed to a reduced speed or from a reduced speed to acceleration during driving the internal combustion engine of an automobile car and the like. In accordance with this, the atmosphere of waste gas which is discharged from an internal combustion engine is also greatly fluctuated. When the ability of cleaning a catalyst in such fluctuating reaction field is specifically studied, it cannot be said yet that the conventional catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine shows adequate cleaning ability, and in particular, it cannot be said that it has adequate response property with respect to the cleaning

ability for NOx.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

The present invention is to provide a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine excellent in cleaning conformity for waste gas atmosphere which is greatly fluctuated in accordance with the changes of operational situation of an engine such as idling, acceleration, constant speed and reduced speed in internal combustion engines such as an automobile car, and in particular, a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine excellent in cleaning conformity for NOx.

[0005]

[Means for Solving Problems]

The present inventors have extensively studied a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine, and as a result and have found that a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine which has a plural number of catalyst layers which are composed of the specific combination of the platinum Group Element, a cerium compound and a flame resistive inorganic oxide is excellent in conformity for the fluctuation of waste gas atmosphere, to complete the present invention.

[0006]

Namely, the present invention is a catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in containing rhodium, palladium and a cerium compound and a

flame resistive inorganic oxide as catalyst components and comprising at least 2 layers of a catalyst layer containing a cerium compound and a catalyst layer containing palladium.

[0007]

Further, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in that the catalyst layer containing a cerium compound contains rhodium.

[0008]

Further, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in that the catalyst layer containing palladium does not substantially contain rhodium.

[0009]

Furthermore, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in that the catalyst layer containing a cerium compound does not substantially contain palladium.

[0010]

Further, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in that the catalyst layer containing palladium does not substantially contain a cerium compound.

[0011]

Further, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine characterized in that a cerium compound and palladium are

not substantially contained in the same catalyst layer.

[0012]

Furthermore, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine, wherein the catalyst layer containing a cerium compound is laminated as an outer layer and the catalyst layer containing palladium is laminated as an inner layer.

[0013]

Further, the present invention is the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine, containing the platinum Group Element excluding rhodium and palladium.

[0014]

[Mode of Carrying out the Invention]

The present invention is specifically illustrated below.

[0015]

The catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine of the present invention is a catalyst in which rhodium, palladium and a cerium compound and a flame resistive inorganic oxide are contained as catalyst components and at least 2 layers of a catalyst layer containing a cerium compound and a catalyst layer containing palladium are formed on a flame resistive three dimensional structural body.

[0016]

As the cerium compound used in the present invention, an oxide, a carbonate, a sulfate and the like are mentioned,

and an oxide is preferable. The cerium oxide is not specifically limited so far as it is obtained by calcining a water-insoluble salt or a water-soluble salt. The content of said cerium compound is 1 to 100 g per 1 liter of the catalyst and preferably 1 to 80 g. When the content of said cerium compound is less than 1 g, the performance of the catalyst is low and when it exceeds 100 g, an effect matching the addition is not obtained and it is not advantageous economically.

[0017]

The content of palladium in the present invention is 0.1 to 20 g per 1 liter of the catalyst and preferably 0.1 to 15 g. When the content of said palladium is less than 0.1 g, the performance of the catalyst is low and when it exceeds 20 g, an effect matching the addition is not obtained and it is not advantageous economically.

[0018]

It is preferable in the present invention that the catalyst layer containing a cerium compound contains rhodium. The content of rhodium in the present invention is 0.01 to 2 g per 1 liter of the catalyst and preferably 0.02 to 1 g. When the content of said rhodium is less than 0.01 g, the performance of the catalyst is low and when it exceeds 2 g, an effect matching the addition is not obtained and it is not advantageous economically.

[0019]

It is preferable in the present invention that the



catalyst layer containing palladium does not substantially contain rhodium. Herein, the word of not substantially containing rhodium means that the content of rhodium is 0.05% by weight or less based on the weight of said catalyst layer, preferably 0.025% by weight or less and preferably none of rhodium in particular. When the content of said rhodium exceeds 0.05% by weight, it is interacted with palladium and it is not preferable because the performance of the catalyst is bad.

[0020]

Further, it is preferable in the present invention that the catalyst layer containing a cerium compound does not substantially contain palladium. Herein, the word of not substantially containing palladium means that the content of palladium is 0.1% by weight or less based on the weight of said catalyst layer, preferably 0.05% by weight or less and preferably none of palladium in particular. When the content of said palladium exceeds 0.1% by weight, it is interacted with rhodium and it is not preferable because the performance of the catalyst is bad.

[0021]

Further, it is preferable in the present invention that the catalyst layer containing palladium does not substantially contain a cerium compound. Herein, the word of not substantially containing a cerium compound means that the content of the cerium compound is 5% by weight or less converted to  $\text{CeO}_2$ , based on the weight of said

catalyst layer, preferably 3% by weight or less and preferably none of the cerium compound in particular. When the content of said cerium compound exceeds 5% by weight, it is not preferable because the cleaning conformity for NOx is lowered.

[0022]

Further, it is preferable in the present invention that the catalyst layer containing a cerium compound does not substantially contain palladium and the catalyst layer containing palladium does not substantially contain the cerium compound; namely, a cerium compound and palladium are not substantially contained in the same catalyst layer.

[0023]

Further, the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine of the present invention is preferably formed on a flame resistive three dimensional structural body by laminating the aforementioned catalyst layer containing a cerium compound as an outer layer and the aforementioned catalyst layer containing palladium as an inner layer.

[0024]

The catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine of the present invention may contain the platinum Group Element excluding rhodium and palladium. As said platinum Group Element excluding rhodium and palladium, platinum, iridium and the like are mentioned. The amount of said platinum Group Element used is 0.01 to 5 g per 1 liter

of the catalyst and preferably 0.01 to 2 g. When the amount of said platinum Group Element used is less than 0.01 g, the performance of the catalyst is low and when it exceeds 5 g, an effect matching the addition is not obtained and it is not advantageous economically.

[0025]

The flame resistive inorganic oxide used in present invention includes active alumina such as  $\gamma$ -alumina,  $\delta$ -alumina,  $\eta$ -alumina and  $\theta$ -alumina;  $\alpha$ -alumina, silica, titania, zirconia or complex oxides thereof such as silica-alumina, alumina-titania, alumina-zirconia, silica-titania, silica-zirconia and titania-zirconia; or a mixture of these. These flame resistive inorganic oxides are usually powder, and the Brunauer-Emmett-Teller surface area (hereinafter, referred to as BET) is 10 to 400 m<sup>2</sup>/g and preferably 20 to 300 m<sup>2</sup>/g. The amount of said flame resistive inorganic oxide used is 10 to 300 g per 1 liter of the flame resistive three dimensional structural body and preferably 50 to 250 g. When the amount used is less than 10 g/l, the adequate performance of the catalyst is not obtained and when it exceeds 300 g/l, it is not preferable because back pressure is increased.

[0026]

As the flame resistive three dimensional structural body used in the present invention, a pellet, a monolith type carrier and the like are mentioned, and the monolith type carrier is good. The monolith type carrier includes a ceramic

foam, an open flow type ceramic honeycomb, a wall flow type honeycomb monolith, an open flow type metal honeycomb, a metal foam, a metal mesh and the like. Among these, an open flow type ceramic honeycomb or an open flow type metal honeycomb is preferably used. As the open flow type ceramic honeycomb career, those using cordierite, mullite,  $\alpha$ -alumina, zirconia, titania, titanium phosphate, aluminum titanate, betalite, spodumene, aluminosilicate, magnesium silicate and the like as a material are preferable, and among these, cordierite type is preferable in particular. As the metal honeycomb career, a career obtained as an integral structure using a flame resistive metal having oxidation resistance such as a stainless steel and a Fe-Cr-Al alloy is preferably used.

[0027]

These monolith careers are produced by an extrusion-molding process, a process of winging a sheet element and the like. The form of its gas-passing orifice (cell shape) may be either of a hexagon, a tetragon, a triangle or a corrugation shape.

[0028]

In the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine of the present invention, an alkaline earth metal compound and a rare earth metal oxide may be added for enhancing the thermal stability of the flame resistive inorganic oxide. There may be added iron, cobalt, nickel and the like which show oxygen storing ability;

chromium, manganese, niobium, tungsten, zinc, gallium, germanium, indium, tin, bismuth or an alkali metal compound and the like.

[0029]

[EXAMPLES]

The present invention is more specifically illustrated below according to Examples, but the present invention is not limited to these Examples.

[0030]

[Example 1]

Pure water was added to 1200 g of active alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; a BET surface area of  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ ; hereinafter, the same alumina is used in all Examples and Comparative Examples) and an aqueous solution of palladium nitrate containing 15 g of palladium and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare an aqueous slurry. One liter of cordierite monolith carrier which has 400 cells per a sectional area of 1 inch square (a long diameter of 148 mm, a short diameter of 84 mm and a length of 96mm) was immersed in the slurry, it was taken out, then excessive slurry in the cells was splashed with compressed air, and it was dried and calcined to prepare the inner layer of the catalyst layer.

[0031]

Then, pure water was added to 800 g of active alumina, 200 g of commercially available cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ; a BET surface area of  $149 \text{ m}^2/\text{g}$ ; hereinafter, the same cerium

oxide is used in all Examples and Comparative Examples) and an aqueous solution of rhodium nitrate containing 3 g of rhodium and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare an aqueous slurry. One liter of cordierite monolith carrier to which the inner layer of the catalyst layer was coated was immersed in the slurry, it was taken out, then excessive slurry in the cells was splashed with compressed air, and it was dried and calcined to be referred to as the outer layer of the catalyst layer and a completed catalyst which contains 1.5 g of palladium and 0.3 g of rhodium per 1 liter of the carrier was obtained.

[0032]

[Example 2]

Pure water was added to 1140 g of active alumina, 60 g of cerium oxide and an aqueous solution of palladium nitrate containing 15 g of palladium and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare aqueous slurry. Thereafter, a completed catalyst was obtained by preparing the inner layer and the outer layer of the catalyst layer in like manner as Example 1.

[0033]

[Comparative Example 1]

Pure water was added to 800 g of active alumina, 400 g of cerium oxide and an aqueous solution of palladium nitrate containing 15 g of palladium and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare aqueous slurry. Thereafter, a completed catalyst was obtained by preparing

the inner layer and the outer layer of the catalyst layer in like manner as Example 1.

[0034]

[Comparative Example 2]

Pure water was added to 1100 g of active alumina, 100 g of cerium oxide and an aqueous solution of palladium nitrate containing 15 g of palladium and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare aqueous slurry.

Thereafter, a completed catalyst was obtained by preparing the inner layer and the outer layer of the catalyst layer in like manner as Example 1.

[0035]

[Comparative Example 3]

Pure water was added to 800 g of active alumina, 400 g of cerium oxide and an aqueous solution of dinitrodiamino platinum containing 15 g of platinum and the mixture was pulverized in wet with a ball mill to prepare aqueous slurry. Thereafter, a completed catalyst was obtained by preparing the inner layer and the outer layer of the catalyst layer in like manner as Example 1.

[0036]

The compositions of the catalysts shown in Examples and Comparative Examples were summarized in Table 1.

[0037]

[Table 1]

	Composition of inner layer of catalyst layer (g/l)			Composition of outer layer of catalyst layer (g/l)		
	Precious metal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Precious metal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
Example 1	Pd = 1.5	120	0	Rh = 0.3	80	20
Example 2	Pd = 1.5	114	6	Rh = 0.3	80	20
Comparative Example 1	Pd = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20
Comparative Example 2	Pd = 1.5	110	10	Rh = 0.3	80	20
Comparative Example 3	Pd = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20

[0038]

[Catalyst evaluation]

The performance of catalysts after engine endurance was studied using the catalysts of Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 to 3. Endurance tests were carried out by installing the catalysts at the vent system of an engine and using a commercially available electronic control system gasoline engine (8 cylinders, 4400 cc). The engine was operated at a mode driving of a constant driving for 60 seconds and a reduced speed for 6 seconds (fuel was cut at reduced speed and the catalyst is exposed under a severe condition of oxidative atmosphere at high temperature), and the catalysts were endured for 50 hours



at a condition in which gas temperature at the inlet of the catalysts was 850°C at constant speed driving. Then, the comparison of the performance of the catalysts was carried out by installing the catalysts at a commercially available electronic control system gasoline engine (4 cylinders, 2000 cc) and carrying out a 10.15 mode which is basis mode running in Japan which repeats acceleration and reduced speed, constant speed and idling. The results of the performance were summarized in Table 2.

[0039]

[Table 1]

	CO cleaning rate (%)	HC cleaning rate (%)	NO cleaning rate (%)
Example 1	84	83	82
Example 2	84	82	79
Comparative Example 1	80	78	71
Comparative Example 2	81	79	74
Comparative Example 3	80	75	75

[0040]

As shown in Table 2, the catalysts shown in Comparative Examples indicate a problem in NOx cleaning ability in particular at running under practical use which accompanies acceleration and reduced speed and constant speed, but in

the catalyst system in the present Examples, the catalysts indicate the extremely excellent NOx cleaning ability and further, it is indicated that the cleaning abilities of CO and HC are also improved.

[0041]

[Effect of the Invention]

When the catalyst of the present invention is used for an internal combustion engine such as an automobile car, it exerts excellent cleaning conformity for waste gas atmosphere which is greatly fluctuated in accordance with the changes of operational situation of an engine such as idling, acceleration, constant speed and reduced speed, and in particular, is excellent in NOx cleaning conformity; therefore it is extremely useful as the catalyst for cleaning waste gas of internal combustion engine.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-327624

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94				1 0 2 B
				1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-341126	(71) 出願人	593024380 株式会社アイシーティー 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日	(71) 出願人	395016659 インターナショナル キャタリスト テク ノロジー インコーポレイテッド INTERNATIONAL CATAL YST TECHNOLOGY, INC. アメリカ合衆国 07660 ニュージャージ ー州 リッジフィールドパーク、チャレン ジャー ロード 65
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 自動車等の内燃機関において、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して、浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記セリウム化合物を含む触媒層にロジウムを含むことを特徴とする請求項1記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことを特徴とする請求項1または2記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことを特徴とする請求項1～3記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことを特徴とする請求項1～4記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 セリウム化合物とパラジウムをを実質的に同一触媒層に含まないことを特徴とする請求項1～5記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層に積層してなる請求項1～6記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含む請求項1～7記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関排ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、および窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を同時に除去する内燃機関排ガス浄化用触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関からの排ガス中に含まれる有害成分であるCO、HCおよび $\text{NO}_x$ を同時に除去する内燃機関排ガス浄化用触媒においては、一般的に白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム等の白金族元素が活性成分として使用されており、白金/ロジウム、白金/パラジウム/ロジウム、パラジウム/ロジウムおよびパラジウム単独より構成される触媒系が現在広く普及している。また、これらの貴金属を用いた内燃機関排ガス浄化用触媒の耐熱性の改善等の改良発明も数多く提案されている(特開平4-21940号、特開平4-284847号、特開平7-171392号各公報等)。

【0003】一方、自動車等の内燃機関の運転中においては、アイドリングから加速、加速から定速、定速から減速または定速から加速等エンジンの運転状態は頻繁に変化し、これに伴い、内燃機関から排出される排ガス

の雰囲気も大きく変動する。このような変動的な反応場における触媒の浄化能を詳細に調べると、前記従来の内燃機関排ガス浄化用触媒では未だ十分な浄化能を示しているとはいえず、とくに $\text{NO}_x$ 浄化能に関しては、十分な応答性を有するとはいえない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自動車等の内燃機関において、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して、浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒、特に $\text{NO}_x$ 浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは内燃機関排ガス浄化用触媒について鋭意研究を重ねた結果、白金族元素、セリウム化合物および耐火性無機酸化物の特定の組合せからなる複数の触媒層を有する内燃機関排ガス浄化用触媒が、排ガス雰囲気の変動に対する即応性に優れることを見出し本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0007】本発明はまた、前記セリウム化合物を含む触媒層にロジウムを含むことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0008】本発明はさらに、前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0009】本発明はさらにまた、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0010】本発明はまた、前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0011】本発明はさらに、セリウム化合物とパラジウムを実質的に同一触媒層に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0012】本発明はさらにまた、前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層に積層してなる前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0013】本発明はまた、ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含む前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0015】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒は、触

## 3

媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、耐火性三次元構造体上にセリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層が形成されてなるものである。

【0016】本発明で用いるセリウム化合物としては、酸化物、炭酸塩、硫酸化物等が挙げられるが、好ましくは酸化物がよい。セリウム酸化物としては、水不溶性塩または水溶性塩を焼成して得られるものであれば特に限定されない。該セリウム化合物の含有量としては、触媒1 l当たり1~100 g、好ましくは1~80 gがよい。該セリウム化合物の含有量が1 g未満では触媒性能が低く、100 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0017】本発明におけるパラジウムの含有量としては、触媒1 l当たり0.1~20 g、好ましくは0.1~15 gがよい。該パラジウムの含有量が0.1 g未満では触媒性能が低く、20 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0018】本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にロジウムを含むことが好ましい。本発明におけるロジウムの含有量としては、触媒1 リットル当たり0.01~2 g、好ましくは0.02~1 gがよい。該ロジウムの含有量が0.01 g未満では触媒性能が低く、2 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0019】本発明においては、前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことが好ましい。ここで、ロジウムを実質的に含まないとは、ロジウムの含有量が該触媒層重量に対して0.05重量%以下であり、好ましくは0.025重量%以下であり、特に好ましくはロジウムを含まないことをいう。該ロジウムの含有量が0.05重量%を超えるとパラジウムと相互作用し、触媒性能が不良となるので好ましくない。

【0020】また、本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことが好ましい。ここで、パラジウムを実質的に含まないとは、パラジウムの含有量が該触媒層重量に対して0.1重量%以下であり、好ましくは0.05重量%以下であり、特に好ましくはパラジウムを含まないことをいう。該パラジウムの含有量が0.1重量%を超えるとロジウムと相互作用し、触媒性能が不良となるので好ましくない。

【0021】また、本発明においては、前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことが好ましい。ここで、セリウム化合物を実質的に含まないとは、セリウム化合物の含有量が該触媒層重量に対してCeO<sub>2</sub>換算で5重量%以下であり、好ましくは3重量%以下であり、特に好ましくはセリウム化合物を含まないことをいう。該セリウム化合物の含有量が5重量%

## 4

を超えると前述のNO<sub>x</sub> 浄化即応性が低下するので好ましくない。

【0022】さらに、本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まず、かつ前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まない、すなわち、セリウム化合物とパラジウムを実質的に同一触媒層に含まないことが特に好ましい。

【0023】また、本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒は、前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層にして耐火性三次元構造体上に形成されることが好ましい。

【0024】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒には、ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含有してもよい。該ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素としては、白金、イリジウム等が挙げられる。該白金族元素の使用量としては、触媒1 l当たり0.01~5 g、好ましくは0.01~2 gがよい。該白金族元素の使用量が0.01 g未満では触媒性能が低く、5 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0025】本発明で用いる耐火性無機酸化物としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ等の活性アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアもしくはこれらの複合酸化物であるシリカ-アルミナ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニア等、またはこれらの混合物が挙げられる。これらの耐火性無機酸化物は通常粉末状であり、そのBrunauer-Emmett-Teller (以下、BETという) 表面積は10~400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは20~300 m<sup>2</sup>/gがよい。該耐火性無機酸化物の使用量は、耐火性三次元構造体1 リットル当たり10~300 g、好ましくは50~250 gがよい。使用量が10 g/l未満では十分な触媒性能が得られず、300 g/lを越えると背圧の上昇を招き好ましくない。

【0026】本発明で用いる耐火性三次元構造体としては、ペレット状、モノリス担体等が挙げられるが、好ましくは、モノリス担体がよい。モノリス担体としては、セラミックフォーム、オープンフロータイプのセラミックハニカム、ウォールフロータイプのハニカムモノリス、オープンフロータイプのメタルハニカム、金属発泡体、メタルメッシュ等が挙げられるが、そのなかではオープンフロータイプのセラミックハニカムまたはメタルハニカムが好適に使用される。セラミックハニカム担体としては、コーゼライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポジューメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするものが好ましく、なかでもコーゼライト質のものが特に好まし

い。また、メタルハニカム担体としては、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものが好適に使用される。

【0027】これらのモノリス担体は、押出成形法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。

【0028】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒においては、耐火性無機酸化物の熱安定性を高めるため、アルカリ土類金属化合物、希土類金属酸化物を添加してもよい。また、酸素貯蔵能を示す鉄、コバルト、ニッケル等や、クロム、マンガ、ニオブ、タングステン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、ビスマスまたはアルカリ金属化合物等を添加してもよい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例にてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0030】【実施例1】活性アルミナ（ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、BET表面積 $155\text{m}^2/\text{g}$ 、以下すべての実施例および比較例において同じ） $1200\text{g}$ とパラジウム $15\text{g}$ を含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。このスラリーに断面積1インチ平方当たり400個のセルを有するコージェライト製モノリス担体1リットル（長径 $14.8\text{mm}$ 、短径 $8.4\text{mm}$ 、長さ $96\text{mm}$ ）を浸し、取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気にて吹き飛ばし、乾燥、焼成し、触媒層内層を調製した。

【0031】次に、活性アルミナ $800\text{g}$ と市販の酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ 、BET表面積 $149\text{m}^2/\text{g}$ 、以下すべての実施例および比較例において同じ） $200\text{g}$ およびロジウム $3\text{g}$ を含む硝酸ロジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラ

リーを調製した。このスラリーに前記触媒層内層を塗布したコージェライト製モノリス担体1リットルを浸し、取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気にて吹き飛ばし、乾燥、焼成して、触媒層外層とし、担体1リットルあたり、パラジウムが $1.5\text{g}$ 、ロジウムが $0.3\text{g}$ を含有する完成触媒を得た。

【0032】【実施例2】活性アルミナ $1140\text{g}$ 、酸化セリウム $60\text{g}$ およびパラジウム $15\text{g}$ を含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0033】【比較例1】活性アルミナ $800\text{g}$ 、酸化セリウム $400\text{g}$ およびパラジウム $15\text{g}$ を含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0034】【比較例2】活性アルミナ $1100\text{g}$ 、酸化セリウム $100\text{g}$ およびパラジウム $15\text{g}$ を含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0035】【比較例3】活性アルミナ $800\text{g}$ 、酸化セリウム $400\text{g}$ および白金 $15\text{g}$ を含有するジニトロジアミノ白金水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0036】実施例、比較例に示した触媒の組成を表1にまとめた。

【0037】

【表1】

	触媒層内層の組成(g/l)			触媒層外層の組成(g/l)		
	貴金属	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	貴金属	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$
実施例1	Pd = 1.5	120	0	Rh = 0.3	80	20
実施例2	Pd = 1.5	114	6	Rh = 0.3	80	20
比較例1	Pd = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20
比較例2	Pd = 1.5	110	10	Rh = 0.3	80	20
比較例3	Pt = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20

【0038】【触媒評価】実施例1および2、比較例1～3の触媒を用いエンジン耐久後の触媒性能を調べた。市販の電子制御方式のガソリンエンジン（8気筒、 $4400\text{cc}$ ）を使用し、触媒をエンジンの排気系に装着して耐久テストを行った。エンジンは、定速運転60秒、減速6秒（減速時に燃料がカットされて、触媒は高温酸

化雰囲気下の厳しい条件にさらされる。）というモード運転で運転し触媒入口ガス温度が定速運転時 $850^\circ\text{C}$ となる条件で50時間触媒を耐久した。つぎに、市販の電子制御方式のガソリンエンジン（4気筒、 $2000\text{cc}$ ）に触媒を装着し、加減速、定速およびアイドリングを繰り返す日本国内の基準モード走行である10.15モー

ドを行い触媒性能の比較を行った。性能結果を表2にまとめた。

【0039】

【表1】

	CO浄化率(%)	HC浄化率(%)	NO浄化率(%)
実施例1	84	83	82
実施例2	84	82	79
比較例1	80	78	71
比較例2	81	79	74
比較例3	80	75	75

【0040】表2に示されるように比較例に示す触媒では、加減速、定速を伴う実使用の走行でとくにNO<sub>x</sub> 浄化能に問題を示すが、本実施例の触媒系においては、きわめて良好なNO<sub>x</sub> 浄化能を示し、さらにCO、HC浄化能も改善されていることが示される。

【0041】

【発明の効果】本発明の触媒は、自動車等の内燃機関に用いた場合、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して優れた浄化即応性を示し、特にNO<sub>x</sub> 浄化即応性に優れており、内燃機関排ガス浄化用触媒として極めて有用である。

フロントページの続き

(71)出願人 395016659  
65 CHALLENGER ROAD R  
IDGEFIELD PARK, NEW  
JERSEY 07660 U. S. A.  
(72)発明者 白石 英市  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 谷口 茂良  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 松元 武史  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内